

# DESARROLLO DE UN MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN: CALIBRACIÓN DE ALTA PRECISIÓN CON MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO INTERNO

Pedro Ramírez C., María del Rocío Arvizu T., J. Velina Lara M.  
Centro Nacional de Metrología  
km 4.5 Carretera a los Cués, Mpio. El Marqués. Querétaro  
Tel: (442) 2110500. Fax: (442) 2110528. [peramire@cenam.mx](mailto:peramire@cenam.mx)

**Resumen:** Uno de los métodos empleados para la certificación de las disoluciones de referencia unielementales por algunos Institutos Nacionales de Metrología, es el método de cuantificación con calibración de alta precisión empleando un material de referencia certificado interno, llamado también “calibración con estándar interno”. El CENAM ha desarrollado e implementado este método de medición elemental empleando el método analítico de calibración de alta precisión con material de referencia certificado interno y espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (EIAP-ICPAES), para la certificación de disoluciones calibrantes unielementales con un contenido de 1 000 mg/L, así como para la medición de elementos en matriz compleja. Con este método de medición se ha logrado mejorar el nivel de incertidumbre expandida relativa de un 0.9 % a un nivel del 0.1 % para disoluciones calibrantes y de 4.6 % para materiales de matriz compleja.

## 1. INTRODUCCIÓN

La certificación de materiales de referencia es un proceso que se basa en requisitos establecidos en guías internacionales, como la Guía ISO 34[1] equivalente a la NMX-CH-164-IMNC-2006 [2] y la Guía ISO 35[3] equivalente a la NMX-CH-165-IMNC-2008 [4], estos documentos involucran el uso de métodos de medición de alta exactitud, que permitan asignar los valores de los parámetros a ser certificados en materiales de referencia y que aseguran que estos valores sean trazables al Sistema Internacional de Unidades (SI).

La división de materiales metálicos del Área de Metrología de Materiales del Centro Nacional de Metrología (CENAM) ha desarrollado y certificado materiales de referencia de uso en el campo de mediciones analíticas inorgánicas, llamadas “disoluciones calibrantes unielementales”, conocidas por su nombre comercial como “disoluciones espectrométricas”. La aplicación de estos materiales es fundamentalmente para la calibración de instrumentos de medición analítica de elementos químicos en cualquier muestra que los contenga, por lo que son referencias de amplio uso en el campo de la química analítica inorgánica.

Por ser materiales de referencia certificados (MRC) para calibración, se consideran clave para el establecimiento de la trazabilidad a las unidades base del SI, en este caso a la unidad base, el mol.

Los métodos tradicionales de medición de elementos químicos empleando métodos de calibración externa ó de calibración por interpolación empleando la técnica de ICP-AES, típicamente alcanzan incertidumbres relativas del orden de 0.6 % a 0.9 %. Uno de los métodos empleados por los Institutos Nacionales de Metrología (INM) para la certificación de las disoluciones de referencia unielementales, es el método de cuantificación con calibración de alta precisión con material de referencia certificado interno, llamado también “calibración de alta precisión con estándar interno”, que inicialmente desarrollaron el National Institute of Standard and Technology (NIST) INM de Estados Unidos Americanos [5] y el INM de Alemania conocido por sus siglas en Alemán “PTB” [6] para la certificación de diversos tipos de materiales de referencia, tanto de matriz acuosa como de matriz natural, quienes han alcanzado incertidumbres relativas de hasta 0.1 %.

El método fue desarrollado en CENAM, con base al método “High Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric”[5] y al método “Calibration solutions performed by ICPOES precision method”[6], utilizando un espectrómetro de emisión atómica con sistema óptico radial y detector tipo CID (Charge Injection Device), con la finalidad de mejorar el nivel de incertidumbre en los procesos de certificación de elementos químicos en materiales de referencia. El método empleado, incluyó la igualación de los cocientes del calibrante

y muestra: intensidad del analito a medir entre la intensidad del analito del material de referencia interno ( $I_B/I_{IE}$ ). La aplicación del método EIAP-ICPAES desarrollado para disoluciones espectrométricas alcanzó una mejora de incertidumbre relativa de 0.1 %. El método aplicado a una muestra de matriz compleja, en la medición de cromo en polipropileno obtuvo una incertidumbre relativa de 4.6 %, valor que fue comparado con valores de otros INM durante la comparación internacional realizada en el marco del Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia-Metrología en Química (CCQM) del BIPM (Bureau International des Poids et Mesures), identificada como CCQM-P106 “Cd, Cr, Hg and Pb in Polypropylene” [7].

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El método de cuantificación de EIAP-ICPAES es un método relativo que compara, el cociente (relación) de las señales medidas en una mezcla “b” que contiene el analito “B” con el material de referencia interno “EI” en una muestra desconocida “x”, al cociente de señales medidas en una segunda mezcla “b” que contiene el analito calibrante “B” con el material de referencia interno “EI” en el calibrante “z”; donde en esta última mezcla el cociente es bien conocido, por ser el calibrante.

En este documento se describirá el desarrollo experimental para la medición de potasio (K), sodio (Na) y hierro (Fe) en disoluciones calibrantes, así como la medición de cromo (Cr) en una muestra de matriz compleja de polipropileno, empleando el método EIAP-ICPAES.

### 2.1 Equipos y materiales

Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, marca Thermo Elemental, modelo Iris Intrepid.

Balanza analítica marca Mettler Toledo, modelo AT261.

Densímetro marca Anton Paar, modelo DMA5000. Sistema de purificación de agua, modelo Water PRO PS, marca Labconco.

Sistema de reacción acelerada por microondas marca CEM, modelo MARS X con vasos para una presión, de 500 lb/in<sup>2</sup>.

### 2.2 Materiales de referencia empleados

Los materiales de referencia certificados utilizados como calibrantes, control de medición y material de referencia interno se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1. Materiales de referencia certificados utilizados durante el desarrollo del método.**

Nombre	w ó γ	U (w ó γ)	Uso
SRM-3141a, lote 051220 disolución espectrométrica de potasio	10.011 mg/g	0.011 mg/g	Calibrante
SRM-999 Sal de alta pureza de cloruro de potasio	Potasio: 57.4279 %	0.0084 %	Control
SRM-3167, lote 790412, disolución espectrométrica de ytrio	9.99 mg/g	0.02 mg/g	Material de referencia interno
SRM-3152a lote 010728, disolución espectrométrica de sodio	9.049 mg/g	0.02 mg/g	Calibrante
SRM-919, sal de alta pureza de cloruro de sodio	99.89 %	0.03 %	Control
SRM-3153, lote 990906, disolución espectrométrica de estroncio	9.07 mg/g	0.03 mg/g	Material de referencia interno
CAL-620-67, disolución de referencia, calibrante de hierro	990.6 mg/kg	0.3 mg/g	Calibrante
SRM-3126, lote 051031, disolución espectrométrica de hierro	10.001 mg/g	0.023 mg/g	Control
DMR-94d, disolución espectrométrica de cromo	994.8 mg/l	9.7 mg/L	Calibrante
SRM-3112, lote 030730, disolución espectrométrica de cromo	9.922 mg/g	0.025 mg/g	Control
CRM 8113-a, Heavy metals (Cd, Cr, Hg, Pb in ABS resin. High Concentration pellet).	Cd 93.93 Cr 943.6 Hg 941.5 Pb 945.0 mg/kg	Cd 1.45 Cr 18.0 Hg 24.4 Pb 9.8 mg/kg	Control
SRM-3132, disolución espectrométrica de manganeso	10.01 mg/g	0.03 mg/g	Material de referencia interno

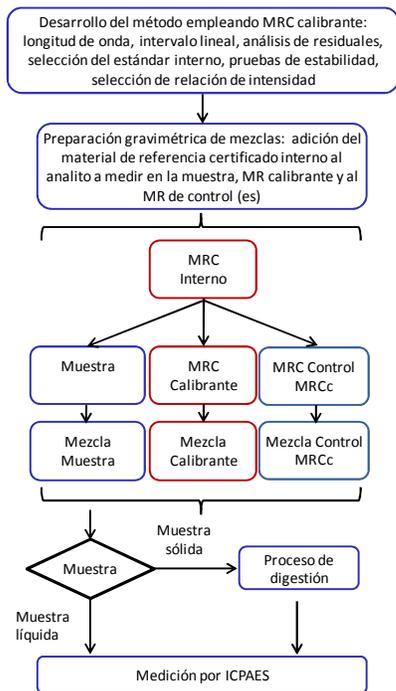
### 2.3 Reactivos

- Agua para medición
- HNO<sub>3</sub> al 69 %, grado instra
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 %, grado instra

### 2.4 Proceso de medición

El procedimiento de medición se describe de manera esquemática en la figura 1. En ésta se pueden observar varias etapas, la de desarrollo del método, preparación gravimétrica de las mezclas

que involucra la adición del material de referencia interno a las muestras, MRC calibrante y MRC control, la digestión de las muestras y la medición instrumental en el ICP-AES. La etapa de desarrollo de método, es la que principalmente se describe en este trabajo por su importancia en la obtención de resultados de alta exactitud.



**Fig. 1** Etapas que se llevan a cabo para el desarrollo y medición del analito a través del método analítico de calibración EIAP-ICPAES

**2.5 Criterio para la selección del material de referencia interno.**

En esta sección se describen los criterios a considerar en la selección del material de referencia interno, que debe cumplir con:[5]

- Ausencia del analito del material de referencia interno en la muestra y del elemento a medir en la disolución del material de referencia interno
- Compatibilidad química entre el analito del material de referencia interno y el analito a medir en la muestra.
- Ausencia de interferencias espectrales en las longitudes de onda ( $\lambda$ ) de interés para ambos analitos, el que se va a medir y el del material de referencia interno.
- Baja probabilidad de contaminación de la muestra con el material de referencia interno en el medio ambiente del laboratorio.

- Periodicidad similar para ambos analitos, el que se va a medir y el del material de referencia interno, tales como energía de excitación muy similar (potencial de ionización) y longitud de onda muy cercana.

En la tabla 2, se describe el elemento medido y el material de referencia interno utilizado para la medición por el método de EIAP-ICPAES.

**Tabla 2.** Elemento y material de referencia interno utilizado para la medición por EIAP-ICPAES

Elemento (B)	Material de referencia interno (EI)
Potasio	Ytrio
Sodio	Estroncio
Hierro	Estroncio
Cromo	Manganeso

**2.6 Parámetros instrumentales**

En la tabla 3, se reportan los parámetros instrumentales optimizados para el método de medición en el espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICPAES) para los elementos potasio, sodio, hierro y cromo

**Tabla 3.** Valores de los parámetros instrumentales para la medición de K, Na, Fe y Cr.

Parámetro	K	Na	Fe	Cr
$\lambda(B)$ (nm)	766.4	589.5	259.9	283.5
$\lambda(EI)$ (nm)	321.6	407.7	346.4	260.5 y 294.6
Velocidad de la bomba, rpm (flujo, mL/min)	100 (1.85)	100 (1.85)	100 (1.85)	100 (1.85)
Velocidad de análisis, rpm (flujo, mL/min)	100 (1.85)	100 (1.85)	100 (1.85)	100 (1.85)
Radiofrecuencia (Hz)	750	950	1150	1150
Flujo de nebulización (L/min)	0.40	0.50	0.50	0.50
Flujo de gas auxiliar (L/min)	0.50	0.50	0.50	0.50
MRC interno (EI)	ytrio	estroncio	estroncio	manganeso

**2.7 Desarrollo de método**

**2.7.1 Evaluación del intervalo lineal**

Para la evaluación del intervalo lineal, se prepararon una serie de disoluciones seriales a diferente

concentración de masa, para obtener una señal en el instrumento, evaluando que su contenido no sature el detector. En la tabla 4 se describen los intervalos de las fracciones de masa preparados para la evaluación del intervalo lineal.

**Tabla 4.** Intervalo preparado gravimétricamente para la evaluación de la linealidad en K, Na, Fe y Cr.

Elemento	Intervalo lineal
Potasio	(1.97 a 18.15) mg/kg
Sodio	(2.57 a 18.51) mg/kg
Hierro	(2.035 a 19.938) mg/kg
Cromo	(1.0 a 5.0 ) mg/kg

Cada una de estas disoluciones fue medida en el ICP-AES, empleando diferentes longitudes de onda, las cuales se muestran en la tabla 5 realizado cinco réplicas de cada una.

**Tabla 5.** Tabla de longitudes de onda probadas por cada analito y cada material de referencia interno

Elemento	$\lambda(B)$ (nm)	$\lambda(EI)$ (nm)
Potasio	766.4	Ytrio: 324.2, 360.0, 437.4 y 321.6
Sodio	589.5	Estroncio: 407.7 y 346.4
Hierro	259.9	Estroncio: 215.2; 216.5; 232.2; 338.0; 364.4 y 407.7
Cromo	283.5	Manganeso: 260.5 y 294.6

Después se hizo el tratamiento de los datos de fracción de masa versus señal de intensidad en cuentas por segundo y se graficó, para ajustar los datos a una línea recta y estimar su ecuación, empleando el método de mínimos cuadrados, equivalente a tener una curva de calibración, evaluándose el intervalo lineal de trabajo como parte de la validación del método, a través de la evaluación del coeficiente de determinación ( $R^2$ ), posteriormente para confirmar se realizó el análisis de residuales, como se describe en la siguiente sección.

### 2.7.2 Análisis de los residuales

El análisis de residuales, se realizó empleando los resultados de la regresión lineal obtenida aplicando el método de mínimos cuadrados [8], se realizó para asegurar la evaluación del intervalo lineal de trabajo y seleccionar la concentración de masa del analito a medir y que presentó la mejor repetibilidad, con la finalidad de seleccionar la fracción de masa óptima

para preparar y medir las muestras para la evaluación de la siguiente prueba de estabilidad.

### 2.7.3 Pruebas de estabilidad

Para el desarrollo de las pruebas de estabilidad se prepararon las siguientes disoluciones mostradas en la tabla 6.

**Tabla 6.** Fracción de masa del elemento con el material de referencia interno y las  $\lambda$  empleadas para la prueba de estabilidad.

Elemento/ Material de referencia interno	$w(B) / w(EI)$ (mg/kg)	$\lambda(B)$ (nm)	$\lambda(EI)$ (nm)
Potasio / ytrio	8 / 2	766.4	324.2, 360.0, 437.4 y 321.6
Sodio / estroncio	8 / 0.2	589.5	407.7 y 346.4
Hierro / estroncio	15 / 7.5	259.9	215.2; 216.5; 232.2; 338.0; 364.4 y 407.7
Cromo / manganeso	2.5 / 2.5	283.5	260.5 y 294.6

Como parte del desarrollo de la metodología la realización de los estudios de estabilidad instrumental se llevaron a cabo de la siguiente manera:

Una vez que se seleccionó la (s) concentración (es) de masa donde el analito fue más estable de acuerdo al análisis de residuales se realizaron las siguientes pruebas de estabilidad.

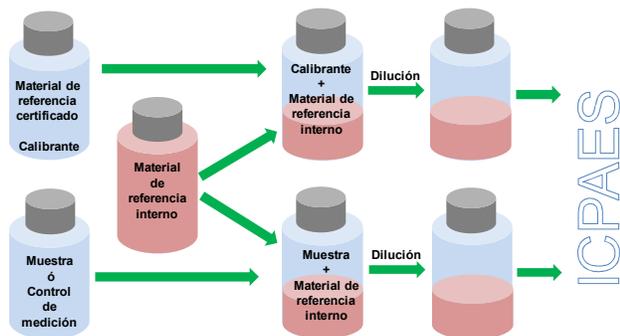
- a corto plazo, se preparó una muestra del analito a medir y se realizaron cinco mediciones a las diferentes longitudes de onda mostradas en la tabla 6, de esta manera se evaluó el comportamiento en términos de estabilidad a corto plazo de la mezcla analito con el material de referencia interno (repetibilidad) y
- a largo plazo, esta prueba se realizó, con las condiciones mostradas en la tabla 6, dependiendo del analito, en un tiempo entre 1 hora a 5 horas de medición y con ello se analizó la estabilidad de cada una de las mezclas mostradas en la tabla 6 a cada una de las longitudes mostradas. Como resultado de la prueba se evaluó la deriva instrumental, a través de graficar el tiempo de medición vs la señal normalizada utilizando los datos normalizados con respecto al promedio de los mismos. La elección de la mejor estabilidad está basada en que se cumplan en su mayoría los

critérios para seleccionar el material de referencia interno además de obtener el menor coeficiente de variación de la señal normalizada menor al 0.1 %.

**2.8 Preparación de las mezclas de MRC calibrantes, muestras y MRC de control (MRCc) con el MRC interno**

**2.8.1 Preparación de mezclas para disoluciones espectrométricas.**

Una vez seleccionados los parámetros óptimos, se realizó la preparación de las muestras y materiales de referencia certificados. En la figura 2, se esquematiza la preparación gravimétrica de las mezclas analito - Material de Referencia Certificado Interno (MRC interno). Se preparó la cantidad suficiente del material de referencia interno para adicionar a los calibrantes, muestras y controles. Como primer paso, se pesó la cantidad de la disolución que contiene el analito a medir (muestra y calibrante), adicionándole posteriormente el material de referencia interno, en tal cantidad que proporcione una relación de 1 en términos de intensidad (cps) en el instrumento. A esta mezcla, posteriormente se le aplicó una dilución para poderla medir dentro del intervalo lineal del instrumento, el cual fue previamente evaluado.



**Fig. 2** Proceso de preparación de un par de mezclas, donde el material de referencia interno es adicionado a la muestra y al calibrante.

Por cada muestra y material de referencia de control se preparó una mezcla disolución calibrante, es decir la preparación se realiza por pares de mezclas: mezcla-muestra y mezcla-calibrante, de esta manera se prepararon 6 pares de mezclas, correspondientes a la medición de muestras y 2 pares de mezclas correspondientes a la medición de MRC de control.

**2.8.2 Preparación de mezclas para muestra de cromo en polipropileno**

Para la preparación de la muestra de polipropileno se pesaron 0.18 g de muestra y se adicionó el material de referencia interno de manganeso en tal contenido para alcanzar una relación ( $I_B/I_{IE}$ ) en el instrumento ICP-AES de aproximadamente 1, posteriormente se adicionaron 10 mL de HNO<sub>3</sub> y 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se cerró el liner y se dejó en pre-digestión durante toda la noche. Al día siguiente las muestras fueron digeridas en el horno de microondas siguiendo el programa descrito en la tabla 7.

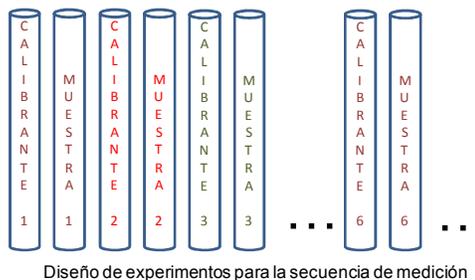
**Tabla 7.** Programa de digestión por microondas para cromo en polipropileno

Etapas	Potencia Máxima	% potencia	Tiempo rampa (min)	Presión (PSI)	Temperatura (°C)	Tiempo permanencia (min)
1	1200 W	100 %	10	250	125	45
2	1200 W	100 %	40	250	150	45
3	1200 W	100 %	20	250	100	15
4	1200 W	100 %	10	250	150	45

**2.9 Medición en ICP-AES**

**2.9.1 Secuencia de medición**

La secuencia de medición diseñada consiste en medir cinco réplicas de los pares de mezclas del calibrante y muestra (o MRC de control). Las mezclas de calibrantes fueron preparados independientemente y se prepararon para cada mezcla de muestra y de MRC de control, y esta secuencia se repitió cinco veces, es decir en 5 bloques. En la figura 3 se esquematiza un ejemplo de un bloque de secuencia de medición de 6 mezclas de muestra.



**Fig. 3** Ejemplo de un bloque de secuencia de medición en el instrumento para seis pares de mezclas (calibrante y muestra).

**2.10 Cálculos**

Para calcular la concentración de masa del analito B, previamente se aplicó la corrección por deriva instrumental y con los datos corregidos por deriva, se calculó el contenido de cada elemento, utilizando el modelo matemático mostrado en la sección 2.10.2.

**2.10.1 Corrección por la deriva instrumental**

La deriva está definida como la variación continua o incremental de una indicación a lo largo del tiempo, debida a variaciones de las características metrológicas de un instrumento de medida [9].

Para realizar esta corrección se normalizó la señal como se describe a continuación:

Después de la secuencia de medición, se calculó la relación  $[R_{byx} (I_B/I_{EI})]$  para cada réplica de cada una de las mezclas de: muestras, MRCc (MRC de control) y MRi (MRC calibrante), posteriormente se calculó el promedio de las réplicas y finalmente se calculó el promedio con los promedios de cada bloque respectivamente. Los resultados de los promedios de las réplicas de las relaciones se normalizaron empleando el valor promedio de promedios de cada una de ellas, derivado de su medición en cada bloque. Posteriormente con estos datos normalizados (en eje y), se graficaron versus el orden de medición (en eje x); con esta información se procedió a estimar el ajuste de los resultados normalizados a una ecuación polinomial para realizar la corrección por deriva instrumental de las relaciones  $R_{byx}$  y  $R_{byz}$ .

**2.10.2 Modelo Matemático**

Una vez que se han corregido los datos por deriva instrumental, se emplea el siguiente modelo matemático para calcular el contenido de los elementos, en términos de concentración de masa (mg/L) para las disoluciones calibrantes empleado:

$$\gamma_{(B,x)} = \frac{R_{byx} \cdot m_{Bz} \cdot m_{yx} \cdot fr \cdot \rho \cdot D}{R_{byz} \cdot m_{yz} \cdot m_x} \quad (1)$$

Para calcular el contenido de cromo en una muestra sólida en polipropileno se empleó el siguiente modelo matemático:

$$w_{(B,x)} = \frac{R_{byx} \cdot m_{Bz} \cdot m_{yx} \cdot fr \cdot D}{R_{byz} \cdot m_{yz} \cdot m_x} \quad (2)$$

Donde:

- $R_{byx}$  cociente ó relación de intensidades  $I_B/I_{EI}$  en la mezcla (B,x)-(EI,y)
- $m_{Bz}$  masa del analito B en la disolución calibrante "z", mg
- $m_{yx}$  masa de la disolución MRC interno "y" en la muestra "x", g
- $fr$  reproducibilidad de las mediciones
- $\rho$  densidad de la muestra "x", g/mL
- $D$  método de medición
- $R_{byz}$  cociente ó relación de intensidades en la mezcla (B,z)/(EI,y)
- $m_{yz}$  masa de la disolución de material de referencia interno y en el calibrante "z", g
- $m_x$  masa de la muestra "x", g
- $\gamma_{(B,x)}$  concentración de masa del elemento B en la muestra "x", mg/L
- $w_{(B,x)}$  fracción de masa del elemento B en la muestra "x", mg/kg

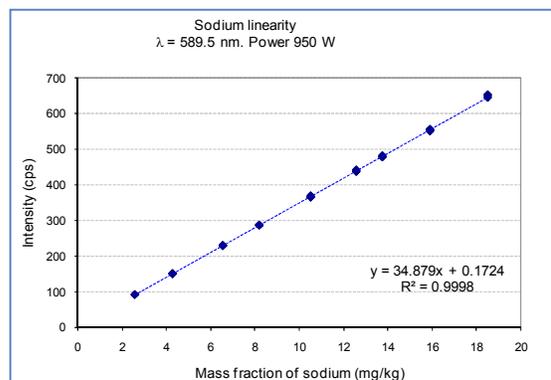
**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados obtenidos muestran un excelente desempeño del método EIAP-ICPAES, a continuación se describen.

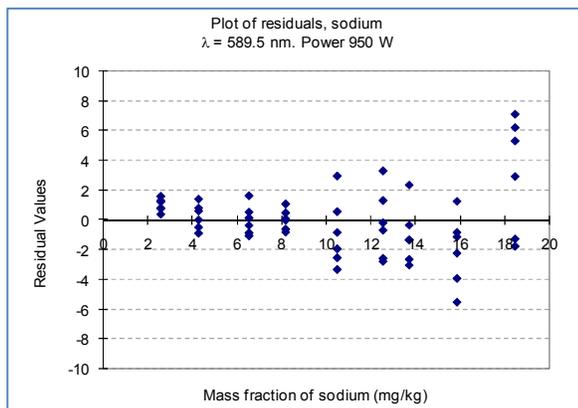
**3.1 Desarrollo de método**

**3.1.1 Intervalo lineal y análisis de residuales**

En la figura 4 y 5 se muestra el intervalo lineal y análisis de residuales respectivamente para sodio a una longitud de onda de 589.5 nm para la certificación de la disolución espectrométrica de sodio, DMR-56c a una radiofrecuencia de 950 W.



**Fig. 4** Intervalo lineal de trabajo para sodio a una  $\lambda(Na)$  de 589.5 nm, con un  $R^2 = 0.9998$ .



**Fig. 5** Análisis de residuales para sodio a una  $\lambda(\text{Na})$  de 589.5 nm, se observa que arriba de 10 mg/kg de Na, la dispersión aumenta.

En la figura 4, se observa una excelente linealidad, con un  $R^2 = 0.9998$ , sin embargo, en el análisis de residuales (figura 5), se pudo percibir que existe una mayor dispersión de datos por encima de 10 mg/kg de Na. Esto es muy importante debido a que una vez seleccionada la concentración de masa del elemento a medir, se tiene que buscar el material de referencia interno que cumpla con las mismas características del elemento a medir y las ya mencionadas para continuar con la siguiente prueba de medición de la estabilidad a largo plazo. Se siguió el mismo procedimiento para evaluar el intervalo y análisis de residuales para potasio, hierro y cromo, por lo que finalmente, la fracción de masa en mg/kg a la cual se prepararon las disoluciones y se midió su estabilidad fueron: (8, 8, 15 y 2.5) mg/kg para potasio, sodio, hierro y cromo respectivamente, los cuales se encuentran dentro del intervalo lineal.

**3.1.2 Pruebas de estabilidad**

Las pruebas de estabilidad realizadas nos dan como resultado los coeficientes de variación mostrados en la tabla 8.

**Tabla 8.** Coeficientes de variación (CV) obtenidos para la estabilidad de Na, K, Fe y Cr

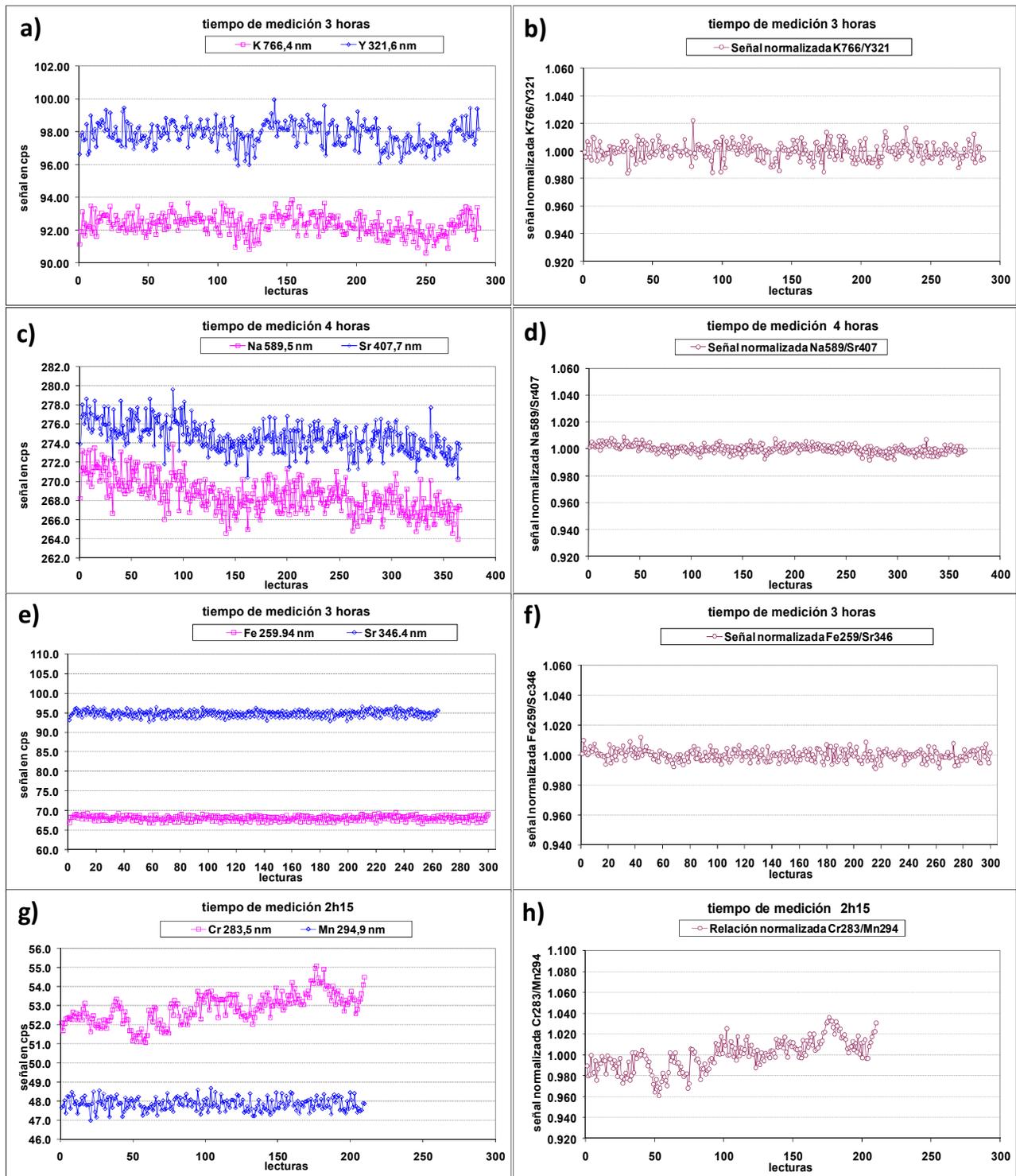
Elemento	% CV	
	Intensidad sin normalizar	Relación normalizada
Potasio	3.5 %	0.035 %
Sodio	9.5 %	0.016 %
Hierro	3.5 %	0.021 %
Cromo	4.6 %	0.056 %

Se puede observar que la señal del elemento sin normalizar tiene un coeficiente de variación muy alto, el cual es corregido y mejorado en un orden de magnitud al aplicar el método analítico de calibración de alta precisión con material de referencia interno.

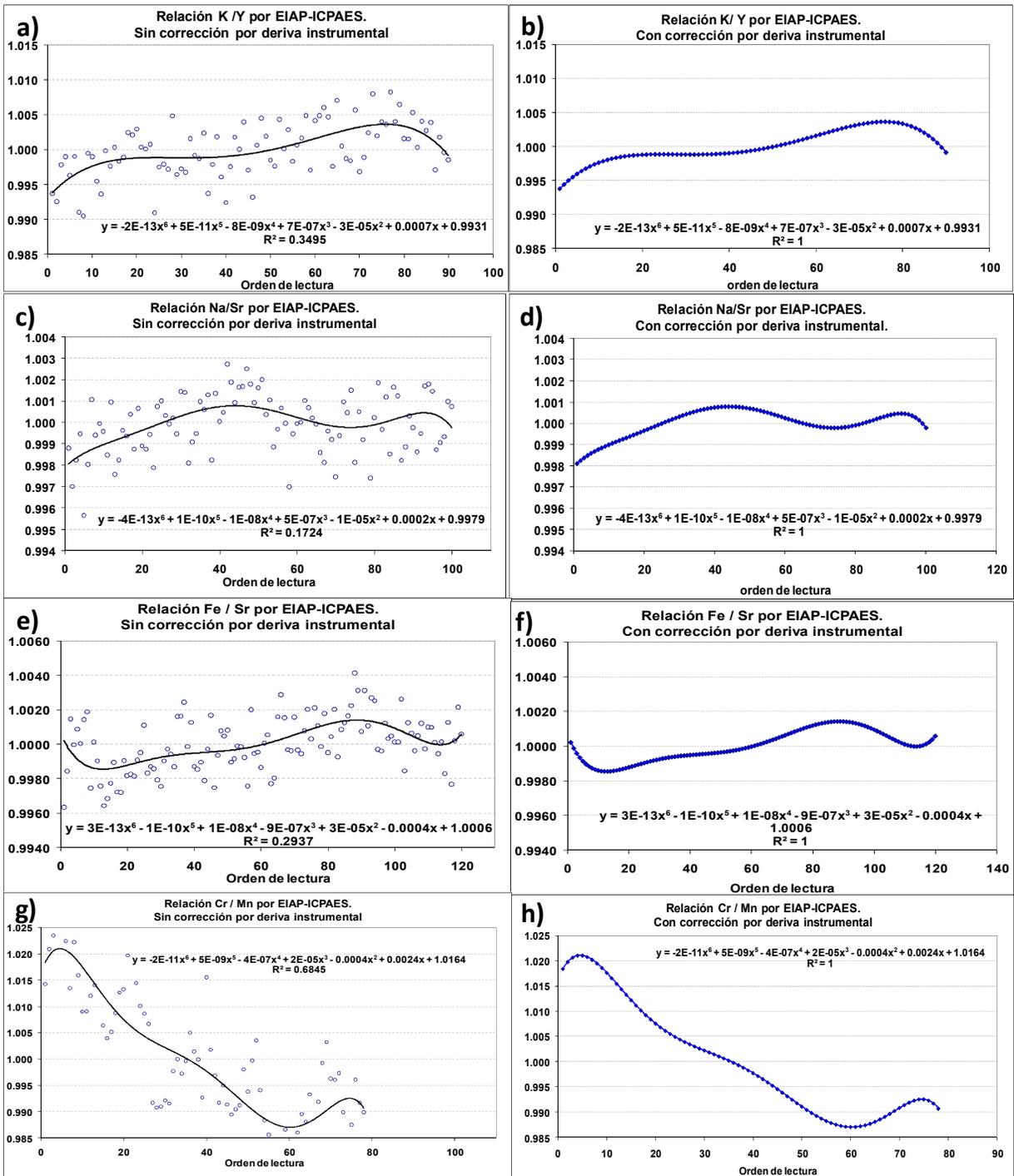
En la figura 6 se muestran y detallan los gráficos obtenidos para potasio, sodio, hierro y cromo. En dichos gráficos, se puede apreciar que la señal sin normalizar para cada uno de los elementos con su respectivo material de referencia interno presenta un coeficiente de variación grande (ver tabla 8) y una deriva (inciso a), c), e) y h)) Posteriormente, se normalizó y la tendencia es disminuida notablemente (ver tabla 8 y figura 6 inciso b), d), f) y h)). En estos gráficos se observa que el material de referencia interno cumple con la finalidad de poder disminuir la variación debida al instrumento y por ende, disminuir la incertidumbre de medición. Finalmente la relación normalizada para cada uno de los elementos medidos corrige cualquier presencia de ruido durante la secuencia de medición.

**3.2 Medición de elementos en ICP-AES**

Se realizaron las mediciones de potasio, sodio, hierro y cromo en el instrumento con las condiciones instrumentales mostradas en la tabla 3. La secuencia de medición aplicada se describió en la sección 2.9 (ver también figura 3). Los resultados fueron normalizados, de acuerdo a lo descrito en la sección 2.10.1 y se procedió a realizar la gráfica (ver figura 7) para realizar la corrección por deriva instrumental.



**Fig. 6** Pruebas de estabilidad para K, Na, Fe y Cr. Se puede observar en los gráficos de la izquierda incisos a), c), e) y g) señal instrumental en intensidad ( $I_B$  y  $I_{EI}$ ) sin normalizar; Mientras que en los gráficos de la derecha incisos b), d), f) y h) se puede observar la relación de intensidad [ $R_{byx} (I_B/I_{EI})$ ] normalizada que mejora notablemente.



**Fig. 7** Gráficos de la medición de K, Na, Fe y Cr aplicando la corrección por deriva instrumental. En los gráficos de la derecha se puede observar cómo los datos son ajustados a la curva polinomial después de haber aplicado la corrección por la deriva instrumental, reduciendo así la deriva instrumental.

### 3.2.1 Corrección por deriva instrumental

En la figura 7 se muestran los gráficos de los resultados obtenidos sin aplicar el factor de corrección por deriva instrumental (incisos a), c), e) y g)) y enseguida aplicándole la corrección por deriva instrumental para potasio, sodio, hierro y cromo (incisos b), d), f) y h)).

En los gráficos podemos observar la relación ( $I_B/I_{IE}$ ) normalizada de las mediciones en orden de lectura, así como el modelo de deriva de la relación ( $I_B/I_{IE}$ ) medida, y que fue ajustada empleando una ecuación polinomial de sexto orden. Después de aplicar la corrección por deriva, empleando dicha ecuación polinomial, podemos apreciar en la misma figura en los incisos b), d), f) y h) el ajuste de la relación, reduciendo el efecto por deriva.

### 3.2.2 Resultados de medición

El desarrollo de este método ha sido aplicado en la medición de los elementos, K, Na y Fe en matrices simples, disoluciones espectrométricas con matriz acuosa y en Cr en matriz compleja, polipropileno. Los resultados de medición se presentan en esta sección.

#### 3.2.2.1 Resultados de medición en disoluciones espectrométricas

Se han medido y certificado las siguientes disoluciones espectrométricas de Na, K y Fe.

En la tabla 8, se muestran los valores resultado de la medición de K, Na y Fe, así como las incertidumbres relativas obtenidas por otros métodos, empleando calibración externa y las obtenidas utilizando el método de alta precisión (EIAP-ICP-AES).

Durante el desarrollo para medir potasio, la incertidumbre relativa ( $U_r$ ) obtenida fue muy similar al método de calibración externa, esto se debió a que durante el desarrollo de la metodología EIAP-ICP-AES, se aplicó una dilución a la muestra y al calibrante, previo a la preparación de la mezcla con el material de referencia interno, lo cual afectó la reproducibilidad del método.

**Tabla 8.** Resultados de la medición de K, Na y Fe utilizando EIAP-ICPAES.

Método	Valor certificado (mg/L)	U (mg/L)( $k = 2$ )	Ur (%)
POTASIO			
Calibración externa	996.3	11.1	1.1 %
EIAP-ICP-AES	999.6	9.1	0.9 %
SODIO			
Calibración externa	1007.9	9.7	1.0 %
EIAP-ICP-AES	1007.8	1.8	0.2 %
HIERRO			
Calibración externa	997.4	6.2	0.6 %
EIAP-ICP-AES	1015	1	0.1 %

Con base a esta experiencia, se mejoró el desarrollo del método para la medición de sodio, mejorando la optimización en el instrumento ICP-AES, considerando que el K y el Na, tienen características muy similares (fácilmente ionizables, por ejemplo), se corrigió la radiofrecuencia en el instrumento para generar un plasma más estable, también en la preparación de la mezcla de la muestra y calibrantes, con el material de referencia interno se realizó, sin hacer diluciones previas; esta dilución fue realizada posterior a la preparación de la mezcla. Para el desarrollo de hierro se siguió el mismo procedimiento de desarrollo y gracias a ello, la incertidumbre de medición fue mejorada.

La evaluación de la incertidumbre se realizó de acuerdo a la ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements [10] y a la guía EURACHEM Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements [11]. Una de las principales contribuciones de incertidumbre empleando este método de medición fue la relación la relación medida en el instrumento [ $R_{byx} (I_B/I_{EI})$ ] y la reproducibilidad del método, que se encuentra relacionada a la reproducibilidad de preparación de mezclas.

#### 3.3.2 Resultados de medición de Cr en polipropileno

Los resultados de medición de Cr en polipropileno utilizando este método de medición para el cromo, se presenta con dos longitudes de onda de material de referencia interno manganeso (Mn) a continuación:

- Cromo ( $\lambda$ : 283.5 nm) con manganeso ( $\lambda$ : 260.5 nm):  $(256 \pm 12)$  mg/kg
- Cromo ( $\lambda$ : 283.5 nm) con manganeso ( $\lambda$ : 294.9 nm):  $(255 \pm 12)$  mg/kg

Ambos resultados con una  $U_{rel}$  de 4.7 %.  
El valor asignado en la comparación clave CCQM-P106, fue de:  $(256 \pm 12)$  mg/kg de Cr [7].

#### 4. CONCLUSIONES

A la fecha se ha desarrollado e implementado este método para la medición de las disoluciones calibrantes llamadas también “disoluciones espectrométricas” potasio, sodio, hierro en un contenido de 1 000 mg/L, con la finalidad de certificar su valor como materiales de referencia; así también, recientemente se ha aplicado a otros elementos como plomo y bario.

Se aplicó este método a la medición de cromo en una matriz compleja de polipropileno, medición que se realizó con la participación del CENAM en la comparación internacional CCQM-P106 metales tóxicos en polipropileno, realizada en el marco del Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia-Metrología en Química (CCQM) de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), con resultados bastante satisfactorios, con lo cual se observa que el método ha sido comparable con los métodos utilizados por diversos Institutos Nacionales de Metrología de otros países, confirmándose su validación, incluso para matriz compleja.

Con este método de alta precisión e igualación de relación  $[R_{byx} (I_B/I_{EI})]$ , tanto en las mezclas de la muestra como en el calibrante  $[R_{byz} (I_B/I_{EI})]$ , se logró disminuir la incertidumbre relativa en aproximadamente un orden de magnitud, siendo la menor obtenida de 0.1 % relativo.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los siguientes Institutos Nacionales de Metrología por su colaboración en el desarrollo e implementación de método: National Institute of Standards and Technology (NIST) a través del Dr. Gregory C. Turk y el Dr. Willie May, Gaithersburg, Maryland, U.S.A. y al Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, Germany a través de Volker Görlitz y el Dr. Detlef Schiel.

#### REFERENCIAS

- [1] ISO Guide 34: General requirements for the competence of reference material.
- [2] NMX-CH-164-IMNC-2006. Materiales de referencia-requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia.
- [3] ISO Guide 35. Certification of Reference Materials-General and statistical Principles, 1989.
- [4] NMX-CH-165-IMNC-2008. Materiales de referencia-principios generales y estadísticos para certificación.
- [5] Salit et al Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method Marc L. Salit,\* Gregory C. Turk, Abigail P. Lindstrom, Therese A. Butler, Charles M. Beck II, and Bruce Norman Chemical Science and Technology Laboratory, National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Gaithersburg, Maryland 20899-8391. Anal. Chem. 2001, 73, 4821-4829.
- [6] IM/620-PRC-006/2007. Informe de actividades de la estancia de capacitación en las instalaciones del PTB, en el proyecto Participating using the “Calibration solutions performed by ICPOES precision PTB method”.
- [7] Report of CCQM-P106. Cd, Cr, Hg and Pb in Polypropylene (Coordinated by NIM, KRISS and NMIJ), (Final report). Ma Liandi, Feng Liuxing (NIM), Akiharu Hioki (NMIJ), Kyung-haeng Cho (KRISS). Beijing, Mar, 2010.
- [8] Miller James N, Miller Jane C, Estadística y Quimiometría para Química Analítica, 4ª Edición, 2002, Editorial Prentice Hall, Madrid.
- [9] VIM. Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM), 2008.
- [10] ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed., International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1995.
- [11] EURACHEM/CITAC Guide, “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements”, UK, Segunda edición (2000).